

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 23 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360285

研究課題名(和文) 化学親和性を付与したセラミック系分離膜の合成開発

研究課題名(英文) Development of ceramic-based membranes having chemical affinity

研究代表者

岩本 雄二 (IWAMOTO, YUJI)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40399598

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,700,000円、(間接経費) 4,410,000円

研究成果の概要(和文)：有機前駆体法を利用して、従来の分子ふるい機能に水素親和性を付与した新たなアモルファスシリカ系分離膜、そして二酸化炭素の促進反応輸送に有効な有機アミノ基を有するアモルファスシリカ系有機・無機ハイブリッド膜の合成に成功し、分離対象とするガスの選択透過性の向上を確認できた。また、板状アルミナや、アルミノシリケート系ポリマーを出発原料に用いた新たな多孔質支持基材の合成基礎技術を構築した。

研究成果の概要(英文)：Metal-organic precursor-derived novel ceramic based membranes have successfully synthesized. Microporous amorphous silica-based membranes having hydrogen affinity as well as conventional molecular sieve-like properties showed enhanced hydrogen permeance at and above 373 K. Organic/inorganic hybrid membranes composed of organoamino group-functionalized amorphous silica have been synthesized from silicon-based polymers. The facilitated transport of carbon dioxide was achieved by the organoamino groups as designed. For developing an efficient porous support for the ceramic membrane, macroporous alumina-based materials have been also designed and synthesized using aluminosilicate polymers or alumina platelets.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：機能性セラミックス ガス分離膜 化学親和性 水素 二酸化炭素

1. 研究開始当初の背景

近年の地球温暖化に対して、水素をクリーンエネルギーキャリアに利用したエネルギー創成システムを駆使した新たな社会（水素社会）の構築が期待されている。このような社会ニーズに対して、水素の高効率製造プロセスはじめ、水素の貯蔵・輸送・利用システム技術の構築が課題となっている。特に化石燃料を利用した水素製造では、反応プロセスや、合成水素の精製に膜分離技術を利用することで、新たな高効率水素製造プロセスの構築が期待されている。

2. 研究の目的

本研究では、新たな高効率水素製造プロセスの構築に寄与するセラミックス製分離膜の創製を目的とする。具体的には、従来の分子ふるい機能を有する多孔質セラミックス膜材料に水素 (H₂) や二酸化炭素 (CO₂) の分離に有効な化学親和性を付与した新たな膜材料の合成開発と膜化、そして、これらのセラミックスガス分離膜の支持基材開発として、特にガス透過抵抗の低減化を可能とする新たなセラミックス製多孔質支持基材の合成基礎技術の構築を目的とした。

3. 研究の方法

(1) H₂、CO₂ 親和性を付与した新規セラミックス分離膜の合成開発

分離膜材料は、ゾルゲル法やポリマープレカーサー法などのケミカルプロセスを利用した。H₂ 親和性を有する材料開発としては、水素選択透過に適した分子ふるい機能発現を可能とするマイクロ多孔質構造を有するアモルファスシリカをマトリックスとして、これに遷移金属などの異種元素をドーピングした多元素系を検討した。一方、CO₂ 親和性の付与は、有機アミノ基などの化学反応性を有する官能基をアモルファスシリカマトリックスの一部に複合させた有機・無機複合化を検討した。ここでは、シラザン (Si-N) 系ポリマーで、非常に化学反応性の高いパーヒドロポリシラザン (PHPS) の酸化重合反応を利用することで、従来の液相プロセスでは合成が困難であった有機・無機ハイブリッド材料の創製を可能とする室温付近の温和、かつ中性、またはアルカリ条件下での材料合成手法の構築を検討した(図1)。これらの膜材料は、多孔質アルミナ支持基材に製膜してガス透過挙動を調べた。また、一部の材用系については、支持基材に用いるアルミナ系多孔体に担持してガス親和性などを評価した。

(2) ガス透過抵抗の低減化を目的とした多孔質支持基材の合成開発

ここでは、板状アルミナや、アルミノシリケート系ポリマーを出発原料に用いた新たな多孔質支持基材の合成基礎技術の構築を図った。アルミノシリケート系ポリマーから無機多孔質材料への変換では、多孔質構造の

自己組織化を狙った。一方、板状アルミナの利用では、Al-M-O (M: Al 以外の金属元素) 系液相を生成させてネック形成による部分焼結制御を検討した。

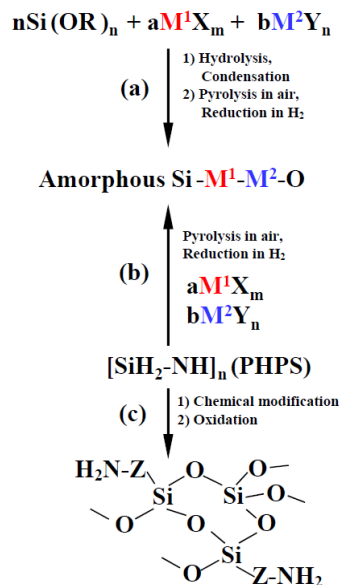


図1 ケミカルプロセスを利用した分離膜材料の合成ルート。(a) ゾルゲル法、(b)、(c) ポリマープレカーサー法。

4. 研究成果

(1) H₂、CO₂ 親和性を付与した新規セラミックス分離膜の合成開発

① H₂ 親和性を有する膜材料の合成と分離膜のガス透過特性

ゾルゲル法、または PHPS の化学改質により、目的とする多元素系前駆体を調製できた。この前駆体を酸化雰囲気中で熱分解することで、多元素系セラミックス (Si-M¹-M²-O) へ変換した。M¹、M² の種類や量を系統的に変化させて材料探索を行った結果、遷移金属元素などの水素との反応性、または親和性が期待できる元素とともに、3 価または 4 価の元素を添加することで、最終的に高温で水素還元処理してもアモルファス状態を保持できる材料系を見出した。これらの材料は、図2に一例を示したように、前駆体法を利用してアルミナ系多孔体に担持させた場合もアモルファス状態を保持していた。そこで、この担持体を評価試料として水素との反応性を詳しく調べた。773K までの TPR/PPD 解析では、通常金属/セラミックス複合体と同様の温度領域で水素の消費ピークが見られたが、水素の脱理挙動は異なった。TPR プロファイルと放出ガスの質量分析を行なった結果、通常金属/セラミックス複合体では約 573K 以下で吸着水素の放出、そして 773K の高温でスピルオーバー効果に由来する水素の放出が検出された。一方、本研究による複合材料では、従来とは異なった約 573K~773K で水素を放出することが分かった(図3)。また、水素還元条件を制御することで、再現良く水素

の放出が検出され、この水素の取り込みと放出は可逆的に起こることも分かった。さらに FT-IR スペクトルで反応を解析した結果、水素還元後は非常に水素との反応性が高く、重水素 (D₂) 雰囲気下で OH/OD 変換が容易に進行するが、一旦不活性ガスで加熱すると、この反応性は低下することが確認された (図 4)。

このような水素との可逆的な反応性を有する多元素系アモルファス材料を多孔質アルミ支持基材上に製膜 (図 5(a)) して、そのガス透過挙動を調べた。その結果、ヘリウム (He) は、温度の上昇とともにガス透過率が増加する活性化拡散を示した。一方、水素の透過率は、He の透過率よりも高いこと、そして He とは全く異なるガス透過挙動を示し、温度の低下とともに水素の透過率は増加した (図 5(b))。以上、本研究で見出した多元素系アモルファス材料は、水素との親和性が高く、分離膜としての応用では、特に低温での水素透過率の向上に有効利用できる可能性を見出した。

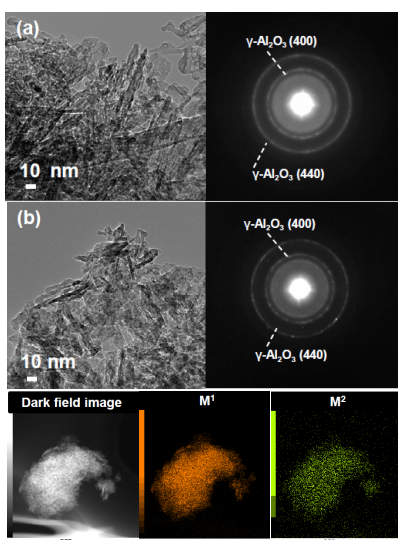


図 2 γ -Al₂O₃ 多孔体に担持した多元素系アモルファス膜材料。(a) γ -Al₂O₃ 多孔体のみ、(b) γ -Al₂O₃ 多孔体・Si-M¹-M²-O 複合体、およびその暗視野像と EDS 分析結果。

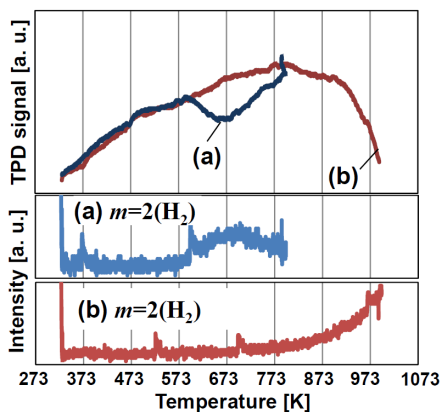


図 3 高温での水素還元後の材料の TPR プロファイルと放出ガスの質量分析結果。(a) 新規多元素系アモルファスセラミックス、(b) 従来の金属ナノ結晶粒子分散複合体。

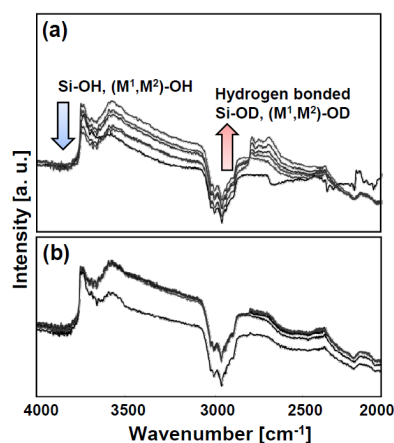


図 4 材料の FT-IR スペクトル (拡散反射法)。(a) 水素還元後、OH/OD 変換が進行する。(b) 水素還元後、不活性ガス中加熱すると OH/OD 変換は観察されなくなる。

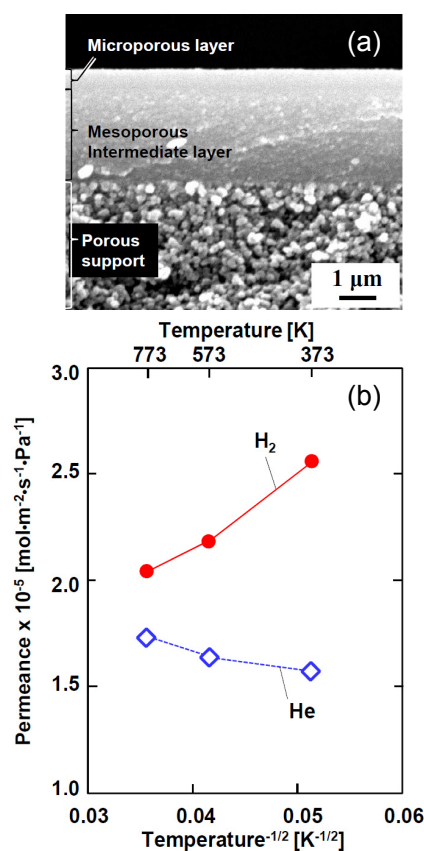


図 5 多元素系アモルファス膜の (a) 断面 SEM 像、および (b) ガス透過挙動。

② CO₂ 親和性を有する膜材料の合成と分離膜のガス透過特性

目的とする有機・無機ハイブリッド材料の合成ルートとしては、PHPS の化学改質反応による有機アミノ基の導入と、373K 以下の低温での酸化処理による PHPS からアモルファスシリカへの変換、そしてシロキサン (Si-O-C) 系ポリマーを出発原料として水酸基の反応性を利用した化学改質による合成、その他、有機官能基以外に無機塩をナノメートルサイズレベルで高度に分散した複合材料の合成等を検討したが、結果的には PHPS を用い

る方法が最も有効な合成ルートで、得られたハイブリッド材料の膜化にも有効であった。そこで本報告書では、この PHPS から合成したハイブリッド材料の検討結果を主な成果として述べる。PHPS を室温で酸化処理して得られるアモルファスシリカは、ゾルゲル法等の他の合成法によって得られるアモルファスシリカと同様に、ある程度の CO₂ 親和性を有する。このアモルファスシリカにアミノプロピル基 (-ZNH₂ = -(CH₂)₃NH₂) や二級アミノ基を有するもの (-ZNH₂ = -[(CH₂)₂NH]_n(CH₂)₂NH₂) を導入することで、明らかに CO₂ の吸着量を向上できることを確認できた (図 6)。

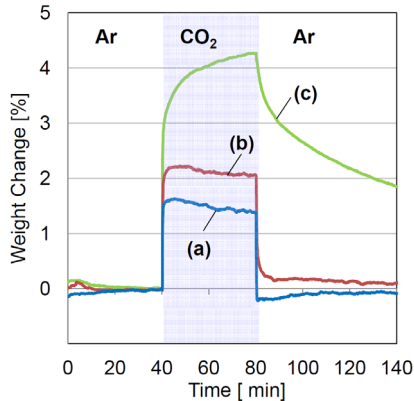


図 6 ハイブリッド材料の CO₂ 吸脱着挙動。
(a)PHPS より合成したアモルファスシリカ、
および ZNH₂ 基を導入したハイブリッド。
(b)-Z = -(CH₂)₃-, (c)Z = -[(CH₂)₂NH]_n(CH₂)₂-。

また、導入する有機アミノ基の量に依存して CO₂ 吸着量が増加することも確認できた。これらの中から、CO₂ 吸着量が最大となったハイブリッド材料 (図 6(c)) を多孔質アルミナ支持基材に製膜してガス透過特性を調べた。その結果、室温 (298K) の H₂、ヘリウム (He)、および窒素 (N₂) のガス透過は、Kundsen 拡散が主な透過機構となった。一方、CO₂ の透過率は Kundsen 拡散から予想される値と比較して明らかに高くなった。一方、透過温度を 373K まで上昇させると、このような CO₂ の優先透過は見られなかった (図 7)。

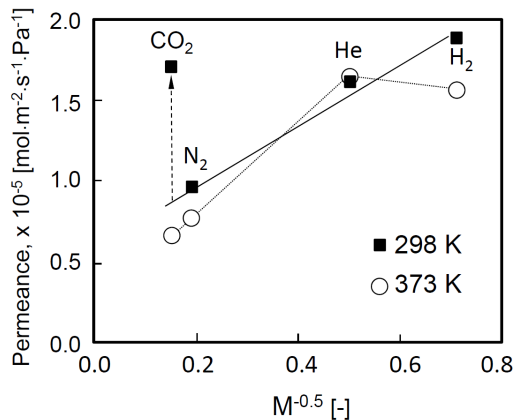
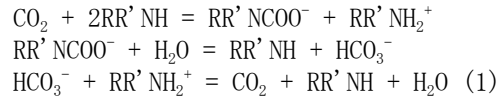


図 7 有機アミノ基を有するアモルファスシリカ系ハイブリッド膜のガス透過特性。

これらの結果より、本研究で合成したアモルファスシリカ系ハイブリッド膜では、導入した有機アミノ基介した CO₂ の促進輸送 (式 (1)) により CO₂ 透過率が選択的に向上したと考えられる。



また、このような促進輸送効果は、従来の有機膜と同様に室温付近の比較的低温で有効であることも確認された。

(2) ガス透過抵抗の低減化を目的とした多孔質支持基材の合成開発

本研究では、市販の板状アルミナ粒子 (キンセイマテック社製、平均粒子径 4.6 μm、アスペクト比 20) を出発原料に使用した。この板状粒子に有機バインダーと、5mass% の α-Al₂O₃ 微粒子を混ぜて 1MPa の弱い一軸加圧力で成形し、1400°C で 1 時間加熱して相対密度 73% のアルミナ多孔体を調製した。この多孔体を 4mol/L の硝酸マグネシウム水溶液に浸漬して、乾燥後 1400°C で 2 時間加熱した。この浸漬・乾燥・再加熱の一連の処理回数に比例して多孔体の強度が向上し、5 回の処理により、初期強度が数 MPa であったアルミナ多孔体圧縮強度を 10MPa 以上まで向上できた。また、この時の気効率は 60% 以上を確保できた (図 8)。XRD 解析と SEM 観察 (図 9) より、浸漬処理/加熱処理においては、硝酸マグネシウム溶液のアルミナ粒子表面付着により、アルミナの物質移動が促され、アルミナ粒子間の結合が強化されたために多孔体全体の圧縮強度が上昇したと考えられた。さらにこの処理を繰り返すことで、スピネルの生成量が増加して連続層を形成して圧縮強度が上昇したことが示唆された (図 10)。

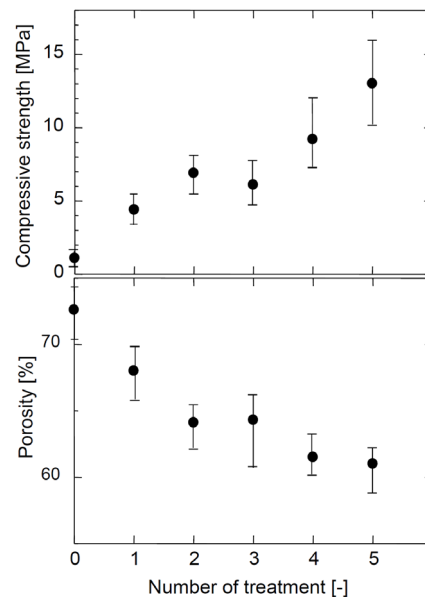


図 8 板状アルミナ多孔体の含浸-焼成処理回数と気孔率および強度の関係。

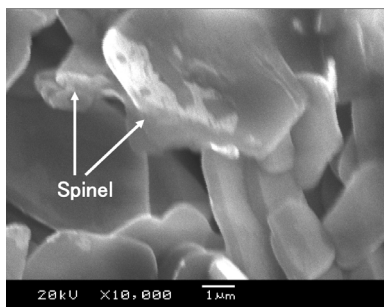


図9 板状アルミナ多孔体の含浸-焼成(5回)後のネック組織。

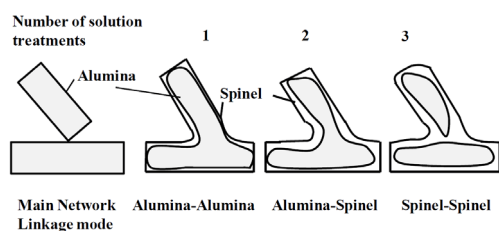


図10 板状アルミナ多孔体のくり返し含浸-焼成処理とスピネル相形成の関係の模式図。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7件)

- ① H. Takeda, S. Hashimoto, H. Kanie, S. Honda and Y. Iwamoto, “Fabrication and characterization of hardened bodies from Japanese volcanic ash using geopolymerization”, *Ceram. Int.* 査読有 40 4071-4076 (2014) DOI:10.1016/j.ceramint.2013.08.061
- ② K. Miyajima, T. Eda, B. N. Nair, S. Honda and Y. Iwamoto, “Hydrothermal stability of hydrogen permselective amorphous silica membrane synthesized by counter diffusion chemical vapor deposition method”, *J. Ceram. Soc. Japan*, 査読有 121 992-998(2013) DOI:10.2109/jcersj2.121.992
- ③ S. Hashimoto, S. Honda, T. Hiramatsu and Y. Iwamoto, “Fabrication and porous spinel ($MgAl_2O_4$) from porous alumina using a template method”, *Ceram. Int.* 査読有 39 2077-2081(2013) DOI:10.1016/j.ceramint.2012.08.062
- ④ K. Miyajima, T. Eda, B. N. Nair, and Y. Iwamoto, “Organic-inorganic layered membrane for selective hydrogen permeation together with dehydration”, *J. Membr. Sci.* 査読有 421-422 124-130(2012) DOI:10.1016/j.memsci.2012.07.002

[学会発表] (計 15件)

- ① Y. Iwamoto, “Gas permeation properties of amorphous silica-based

membranes having chemical affinity”, The International Conference on High-Performance Ceramics (CICC-8), Chongqing, China (2013/11/04-07).

- ② Y. Iwamoto, A. Mori, H. Mizuno, K. Hataya, S. Sakaida and S. Honda, “Gas permeation behaviors of amorphous silica-based composite membranes”, 13th Conference of the European Ceramic Society (ECerS13), Limoge France (2013/06/23-27).
- ③ Y. Iwamoto, “Gas permeation properties of amorphous silica-based composite membranes having chemical affinity toward hydrogen”, 2012 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA (2012/11/25-30).
- ④ Y. Iwamoto, “Gas permeation properties of microporous amorphous silica-based ceramic membranes”, Cellular Materials 2012, Dresden, Germany (2012/11/07-09).
- ⑤ Y. Iwamoto, “Polymer-derived ceramic membranes for gas separation”, ECerS XII 12th Conference of the European Ceramic Society, Stockholm, Sweden (2011/06/19-23).

[図書] (計 5件)

- ① 本多沢雄、宮嶋圭太、岩本雄二, “ガス分離膜用多孔質基材のガス透過特性と熱・機械的特性”, セラミックデータブック 2011/12 工業製品技術協会 pp.89-92, 2011.
- ② 岩本雄二, “セラミックス製高温水素分離膜”, セラミックス機能化ハンドブック (株)エス・ティ・エヌ pp.353-360, 2011.

[その他]

ホームページ等

<http://chempro.web.nitech.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩本 雄二 (IWAMOTO YUJI)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：40399590

(2) 研究分担者

橋本 忍 (HASHIMOTO SHINOBU)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：10242900

本多 沢雄 (HONDA SAWAO)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：50301221